

PCT/PTO 08 JUL 2004

PCT/JP 03/00076

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

08.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月10日

REC'D 07 MAR 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-003503

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-003503 ]

出 願 人

Applicant(s):

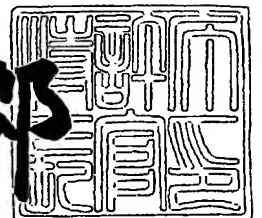
東レ株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3008073

【書類名】 特許願

【整理番号】 21E25850-A

【提出日】 平成14年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 55/12

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 前川 茂俊

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 東大路 卓司

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 恒川 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二軸配向ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エチレンナフタレートを主たる成分とするポリエステルに遷移金属酸化物粒子が配合されてなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、フィルム中における遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径が  $3 \sim 120 \text{ nm}$  であり、かつ、フィルムの面配向係数が  $0.210$  以上、 $0.280$  未満であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 フィルム中における遷移金属酸化物粒子の平均二次粒径が  $3 \sim 250 \text{ nm}$  である請求項 1 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 遷移金属酸化物粒子の含有量が  $0.01 \sim 5$  重量%である請求項 1 または請求項 2 に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 遷移金属酸化物が、元素周期表第 4 周期の遷移元素の酸化物である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 フィルム中のボイド面積率が  $0 \sim 3\%$  である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項 6】 フィルムの長手方向および幅方向のヤング率の和が  $16 \sim 30 \text{ GPa}$  である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は二軸配向ポリエステルフィルムに関する。例えば、磁気記録媒体用、コンデンサ用、インクリボン用などの各種工業材料用のフィルムとして非常に適したフィルムであって、特に、機械特性、寸法安定性が要求されるデータバックアップ用磁気記録媒体の基材として有用な二軸配向ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録媒体用途においては、ビデオテープやデータテープのベース材として

ポリエチレンテレフタレート（以下PETと称す）やポリエチレンナフタレート（以下PENと称す）に代表されるポリエステル樹脂のフィルムが広く用いられている。近年、ビデオテープやデータテープの記憶容量を大きくするため、面記録密度を大きくしたり、テープの厚みを薄くして体積当たりの記録面積を大きくとるなどの工夫がされている。

#### 【0003】

しかしながら、フィルムを薄膜化すると、機械的強度が不十分となり、フィルムの腰の強さがなくなったり、伸びやすくなるため、磁気記録媒体用途では、トラッキングずれ、ヘッドタッチの悪化により電磁変換特性が低下したり、端部摩耗などのテープエッジダメージを受けやすくなるという問題が生じる。

#### 【0004】

また、熱転写リボン用途においては、フィルムを薄膜化すると印字する際のリボンの平坦性が保たれず印字むらや過転写が発生し、さらに、コンデンサー用では絶縁破壊電圧が不十分であるといった問題が生じる。

#### 【0005】

このように、フィルムを薄膜化しようとする指向の中では、薄膜化にともなう問題点を解消するために、ヤング率に代表されるような引張特性、曲げ強さなどの機械特性を向上させることに大きな期待が寄せられている。

#### 【0006】

そのため、従来から種々の方法でフィルムの高強度化が検討されてきた。例えば、ポリエステルは延伸により高弾性フィルムとなるため、フィルムの高強度化の手法として、特公昭42-9270号公報、特公昭43-3040号公報、特公昭46-1119号公報、特公昭46-1120号公報などでは、縦横二方向に延伸したフィルムを再度縦方向に延伸し、縦方向を高強度化する、いわゆる再縦延伸法が提唱されている。しかし、これらの技術のみによるフィルムは、最近の各用途におけるフィルムの薄膜化の要求に応えられるだけの十分な強度を有していなかった。

#### 【0007】

また、ポリエステルより弾性率が大きく、耐熱性にも優れるアラミドのフィル

ムも磁気記録媒体用として検討されているが、一般にポリエステルフィルムと比較してアラミドフィルムは高価であるため、コンピュータのデータバックアップ用途でも普及が制限されているのが実状である。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、かかる問題点を解決し、機械強度、走行性、熱寸法安定性に優れたフィルムを提供すること、特に、データバックアップ用高密度磁気記録テープの薄膜化に伴う要求特性を満足させ得るフィルムを提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、エチレンナフタレートの主たる成分とするポリエステルに遷移金属酸化物粒子が配合されてなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、フィルム中における遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径が3～120nmであり、かつ、フィルムの面配向係数が0.210以上、0.275未満であることを特徴とするものである。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について、望ましい実施の形態を例にとって詳細に説明する。

#### 【0011】

本発明で言うポリエステルとは、エチレン-2,6-ナフタレートの主たる成分とするポリエステルであることを要する。例えば、エチレン-2,6-ナフタレート単位を60mol%以上含んでいるポリエステルである。本発明の効果を阻害しない範囲であれば、エチレンテレフタレート、ヘキサメチレンテレフタレート、シクロヘキサメチレンテレフタレート、エチレン- $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、ブチレンテレフタレート、ブチレン-2,6-ナフタレート、ブチレン- $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位が共重合されていてもかまわない。また、本発明の効果を阻害しない範囲内で複数のポリマをブレンドしてもかまわない。

## 【0012】

本発明で言う遷移金属酸化物は特に限定されないが、元素周期表第4周期の遷移元素を含む遷移金属酸化物が好ましく、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅がより好ましく、酸化第二銅、黄酸化鉄が、機械強度、品質の安定性の観点から最も好ましい。また、含有される粒子はこれらいずれか一種類でもよいが、2種類以上併用してもかまわない。またその形状は球状、針状、板状のいずれかでよいが特に限定されない。フィルム表面の平滑性の観点からは球状が好ましい。

## 【0013】

この遷移金属酸化物粒子（P a）は、本発明のフィルムを構成するポリエステルに配合されているものであり、フィルム中における遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径が3～120nmの範囲であることを要する。フィルム中における遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径が3～120nmの範囲内であるためには、ポリエステルに添加するときに、平均一次粒径が3～120nmの遷移金属酸化物粒子を用いればよい。

## 【0014】

即ち、フィルムの延伸性、及びフィルム表面の粗大突起の観点から、遷移金属酸化物粒子の粒子の平均1次粒径が3～120nmの範囲であることを要する。平均1次粒径が上記範囲より小さいと凝集が起こりやすくフィルム表面の粗大突起となり、また、上記範囲よりも大きいとフィルムの延伸性に劣り高い機械強度を得られない。好ましくは5～100nmの範囲であり、最も好ましくは10～50nmの範囲である。

## 【0015】

本発明のフィルムにおいて、フィルム中に存在する遷移金属酸化物粒子（P a）は、機械強度の向上、製膜安定性及びフィルム表面の粗大突起の観点から粒子の平均2次粒径が3～250nmの範囲が好ましい。平均2次粒径が上記範囲より小さいと本発明の効果が得られにくい。また、上記範囲よりも大きいと製膜安定性が悪化し易いし、フィルム表面の粗大突起となるために好ましくない。さらに好ましくは5～150nmの範囲であり、最も好ましくは10～100nmの範囲である。

## 【0016】

本発明において、ポリエステルフィルム中における、遷移金属酸化物粒子（P a）の含有量は、フィルムの機械強度の観点から0.01～5重量%が好ましい。さらに好ましくは0.02～2重量%であり、最も好ましくは0.1～1.5重量%である。含有量が上記範囲未満であるとフィルムの機械強度が十分高められない。また、含有量が上記範囲よりも大きいと、遷移金属酸化物粒子（P a）が凝集し、さらには、製膜押出し時に吐出が不安定となり、製膜することが困難になり易い。

## 【0017】

本発明で用いる遷移金属酸化物粒子（P a）は、必要に応じて、基材樹脂との親和性を高めるためや凝集状態をコントロールする目的で、例えばシランカップリング剤等を用いて表面処理を施されたものでもよいし、全く表面処理を行っていないものでもかまわない。

## 【0018】

本発明のフィルムには、フィルムの用途や使用目的に応じて、機械強度を損なわない範囲内であれば、上記遷移金属酸化物粒子（P a）とは異なる無機粒子や有機粒子、その他の各種添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、結晶核剤、難燃剤、顔料、染料、易滑材、脂肪酸エステル、ワックスなどの有機滑剤や不活性粒子などを添加してもかまわない。無機粒子の具体例としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタンなどの酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸第3カルシウム、リン酸第2カルシウム、リン酸第1カルシウムなどのリン酸塩などを用いることができるが、これらに限定されるわけではない。また、これらは目的に応じて2種以上用いてもかまわない。

## 【0019】

有機粒子の具体例としては、ポリスチレンもしくは架橋ポリスチレン粒子、スチレン・アクリル系及びアクリル系架橋粒子、スチレン・メタクリル系及びメタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、

シリコーン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粒子を用いることができるが、これらに限定されるものではなく、粒子を構成する部分のうち少なくとも一部がポリエステルに対して不溶の有機高分子微粒子であれば如何なる粒子でもよい。また有機粒子は、易滑性、フィルム表面の突起形成の均一性から粒子形状が球形状で均一な粒度分布のものが好ましい。これらの粒子の粒径、配合量、形状などは用途、目的に応じて選ぶことが可能であるが、通常は、平均粒子径としては0.01~3  $\mu\text{m}$ の範囲、さらに好ましくは0.05~1  $\mu\text{m}$ の範囲、配合量としては、0.001~10重量%の範囲が本発明の目的の面からも好ましい。

#### 【0020】

また、フィルムの表層部に、上記した他の粒子等によって機能を持たせた層を設けることも可能である。

#### 【0021】

本発明のフィルムにおいて、熱可塑性樹脂フィルム中に存在するボイドの面積比率は0~3%の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0~2%の範囲であり、もっとも好ましくは、0~1%の範囲である。ボイドの面積比率が上記範囲より大きいと、フィルムの破断伸度、破断強度等の機械強度が低下するため、磁気記録媒体用途等に使用できない場合がある。

#### 【0022】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、機械強度の向上のためフィルム長手方向および幅方向に延伸したフィルムであること、即ち、二軸延伸フィルムであることを要する。フィルムの延伸方法としては、例えば縦延伸及び横延伸を同時に行う同時二軸延伸法、縦延伸と横延伸とを順に行う逐次二軸延伸法のほか、縦横二方向に逐次延伸したフィルムを再度縦方向に延伸し、縦方向を高強度化する、いわゆる再縦延伸法、さらに横方向にも強度を付与したい場合、上記の再縦延伸を行った後、再度横方向に延伸するという再縦再横延伸法、フィルムの縦方向に2段以上延伸し、引き続き、フィルムの横方向に延伸を行う縦多段延伸法が例示される。粒子を内包したフィルムを延伸すると、粒子と基材であるポリマーとの間にボイドが出来やすいので、一方向に延伸した後の任意の工程で、ポリマーのガラス転移温度 $T_g$ 以上の温度で熱処理等を行いボイドを低減することが好



ましいが、この限りではない。

【0023】

本発明では、機械強度向上の観点から、二軸配向ポリエステルフィルムの面配向係数 ( $f_n$ ) は0.210以上、0.280未満の範囲であることを要する。フィルムに配向を付与せず面配向係数が上記範囲より小さいと高弾性率が得られ難い。また、配向を付与しすぎ、面配向係数が上記範囲より大きいと破断伸度が低下する。0.240～0.280の範囲であることがより好ましい。

【0024】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは長手方向および幅方向のヤング率の合計が16GPa以上である事が、磁気記録媒体用途において、テープダメージをおきにくくするために好ましく、30GPa以下であることがフィルムの製膜性の観点から好ましい。より好ましくは、17～25GPaの範囲である。

【0025】

本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、長手方向の100℃30分間での熱収縮が、加工工程での熱履歴によるしわ発生を抑制する観点から0%以上、1.5%以下が好ましい。より好ましくは0～1.0%の範囲であり、最も好ましくは0～0.5%の範囲である。

【0026】

本発明に係るフィルムの製造方法の具体例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0027】

本発明で用いるエチレン-2,6-ナフタレートを主たる成分とするポリエステル樹脂としては、従来より知られている方法により製造されるものを用いることができる。また、このポリエステル樹脂に添加される遷移金属酸化物粒子は樹脂製造工程における重合前、重合中、重合後のいずれの段階で添加してもよいが、①その原料として使用するジオール成分であるエチレングリコールなどに、スラリーの形で混合、分散せしめて添加する方法、②ペント式の二軸混練押出機により粒子粉末またはスラリーの形を用いてポリマと混練する方法が好ましく用いられる。特に二軸混練押出機を使用する後者の方法が、コストの観点から好まし

い。使用する二軸混練押出機の $L/D$ は25以上が好ましく、ポリエステル樹脂の滞留時間を10秒以上90秒以下とすることが好ましい。この時、凝集体を取り除くためにスクリュウから口金の間に各種フィルターを用いてもいい。フィルターは2枚以上用いることが好ましい。また、凝集を防ぐために、公知の方法で粒子の表面処理してもよい。例えば、シランカップリング剤を用いて粒子を表面処理する方法が有効である。

#### 【0028】

フィルム中における粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で粒子を高濃度で含有するマスターペレットを作っておき、この高濃度の粒子を含むマスターペレットを、製膜時に粒子などを実質的に含有しないポリマーで希釈する方法を用いるのが好ましい。

#### 【0029】

次に、これらの粒子を含有するポリエステル樹脂のペレットを必要に応じて十分に乾燥した後、固有粘度が低下しないように窒素気流下あるいは真空中でポリエステル樹脂の融点以上の温度に加熱された溶融押出機に供給し、口金より押し出し、表面温度がポリエステル樹脂のガラス転移点以下のキャスティングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。また、溶融押出機中で異物や変質ポリマーを除去するために各種フィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド、金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。フィルターの濾過精度は、使用する遷移金属酸化物粒子、および不活性粒子の粒径によって適宜選択することが好ましい。

#### 【0030】

また、フィルム表層に、球状の不活性粒子を含有した熱可塑性樹脂層を積層する場合やそのほかの層を積層する場合は、それぞれのチップを十分乾燥させた後、2台以上の溶融押出機に別々に供給し、2または目的とする数の多層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて合流させ、口金より多層のシートとして押し出し、表面温度が $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $60^{\circ}\text{C}$ のキャスティングドラム上で冷却して未延伸フィルムを作る。この場合、合流断面が矩形の合流ブロックを用いて積層する方法が、各種不活性粒子を含有した熱可塑性樹脂を薄く均一に積層するのに有効で

ある。また、これらのポリマー流路にスタティックミキサーまたはギヤポンプを設置する方法はフィルムの厚みムラを低減するのに有効である。

#### 【0031】

次に、この未延伸フィルムをフィルム長手方向および／または幅方向に延伸する。延伸方法としては、未延伸フィルムをロールやステンターを用い縦方向、横方向に逐次延伸する逐次二軸延伸法がある。また、未延伸フィルムをステンターを用い縦延伸及び横延伸を同時に行う同時二軸延伸法は、逐次二軸延伸法に比べ工程が短くなるのでコストダウンにつながり、延伸破れやロール傷が発生しにくい為有効である。さらに、縦横二方向に逐次延伸したフィルムを再度縦方向に延伸する、再縦延伸法は、縦方向を高強度化するのにきわめて有効である。上記再縦延伸法に続けて、再度横方向に延伸する再縦再横延伸法は、横方向にもさらに強度を付与したい場合にきわめて有効である。また、フィルムの縦方向に2段以上延伸し、引き続きフィルムの横方向に延伸を行う縦多段延伸法が本発明においては特に有効である。

#### 【0032】

本発明において、例えば逐次二軸延伸法を用いる場合、長手方向の延伸の条件は特に限定されないが、延伸速度10.00～50000%/分の速度で、延伸温度は、ポリエステル樹脂のガラス転移温度 $T_g$ 以上、（ガラス転移温度+50℃）以下の範囲が好ましく、延伸倍率は3.5～10倍、さらには5～8倍の範囲が好ましく、長手方向に延伸することにより一軸配向フィルムを得る。

#### 【0033】

ここで、ポリエステル樹脂と遷移金属酸化物粒子との組み合わせ等によっては、ボイドが生じ易くなるので、上記による方法で得られた一軸配向フィルムをテンター入り口において、ポリエステル樹脂の融点 $T_m$ 以下、ガラス転移点 $T_g$ 以上で熱処理することがフィルム中のボイド量を減少させるために好ましく、より好ましい熱処理温度は（ガラス転移点 $T_g$ +20℃）以上（融点 $T_m$ -100℃）以下である。

#### 【0034】

次に行う幅方向の延伸は、公知のテンターを用いて、延伸温度を、ポリエステ

ル樹脂のガラス転移温度 $T_g$ 以上、(ガラス転移温度 $T_g + 80^\circ\text{C}$ )以下、より好ましくはポリエステル樹脂のガラス転移温度 $T_g$ 以上、(ガラス転移温度 $T_g + 40^\circ\text{C}$ )以下の範囲とし、延伸倍率を3.0~10倍、より好ましくは4~8倍の範囲として行えばよい。その際の延伸速度は特に限定されないが、1000~50000%/分が好ましい。さらに、必要に応じてこの二軸配向フィルムを再度長手方向、幅方向の少なくとも一方向に延伸を行ってもよい。この場合、再度行う縦延伸は延伸温度をポリエステル樹脂の(ガラス転移温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ )以上(ガラス転移温度 $+ 120^\circ\text{C}$ )以下が好ましく、より好ましくは(ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$ )以上(ガラス転移温度 $+ 100^\circ\text{C}$ )以下の範囲とし、延伸倍率は1.2倍~3.5倍が好ましく、1.2倍~3倍がより好ましい。また、その後に再度行う横延伸は延伸温度をポリエステル樹脂の(ガラス転移温度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ )以上(ガラス転移温度 $T_g + 150^\circ\text{C}$ )とすることが好ましく、より好ましくは(ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$ )以上(ガラス転移温度 $+ 130^\circ\text{C}$ )以下の範囲とし、延伸倍率は1.02倍~2倍の範囲が好ましく、1.1倍~1.5倍の範囲がより好ましい。

## 【0035】

次に、ボイド面積比率の低減や熱収縮率の低減等のために、必要に応じて熱処理を行う。熱処理条件としては、定長下、微延伸下、弛緩状態下のいずれかで、[熱可塑性樹脂の融点]~[熱可塑性樹脂の融点 $- 100^\circ\text{C}$ ]の範囲で0.5~60秒間行うことが好適である。

## 【0036】

また、同時二軸延伸法により延伸する場合は、リニアモーターを利用した駆動方式によるテンターを用いて同時二軸延伸する方法が好ましい。同時二軸延伸の温度としては、ポリエステル樹脂のガラス転移温度 $T_g$ 以上、(ガラス転移温度 $T_g + 50^\circ\text{C}$ )以下であることが好ましい。延伸温度がこの範囲を大きくはずれると、均一延伸が出来なくなり、厚みむらやフィルム破れが生じ好ましくない。延伸倍率は、縦方向、横方向それぞれ3~10倍とすればよい。延伸速度としては特に限定されないが、2000~20000%/分が好ましい。

## 【0037】

このようにそれぞれの方法で二軸配向し熱処理を施したフィルムを、室温まで徐冷しワインダーにて巻き取る。冷却方法は、二段階以上に分けて室温まで徐冷するのが好ましい。この時、長手方向、幅方向に0.5～10%程度のリラックス処理を行うことは、熱寸法安定性を低減するのに有効である。冷却温度としては、一段目が（熱処理温度－20℃）～（熱処理温度－80℃）、二段目が（一段目の冷却温度－30℃）～（一段目の冷却温度－40℃）の範囲が好ましいが、これに限定されるものではない。

## 【0038】

（物性の測定方法ならびに効果の評価方法）

本発明で用いた特性値の測定法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

（1）フィルム中の金属酸化物粒子の平均一次粒径（R1）及び平均二次粒径（R2）：

フィルムからポリマーをプラズマ灰化処理法で除去し、粒子を露出させる。処理条件は、ポリマーは灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。その粒子を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、粒子画像をイメージアナライザーで処理する。SEMの倍率は、およそ、2000～100000倍、また、一回の測定視野が一辺がおおよそ10～50μmから適宜選択する。

## 【0039】

観察箇所を変えて粒子5000個について測定し、粒子の平均一次粒径（R1）、平均二次粒径（R2）を求める。

また、上記プラズマ灰化処理法では粒子がダメージを受ける場合は、フィルム断面を透過型電子顕微鏡（TEM）を用い、3000～100000倍で観察することにより求めてもよい。この場合、TEMの切片厚さは約1000オングストロームとし、場所を変えて100視野測定する。

## 【0040】

（2）フィルム中のボイドの面積比率：

フィルムをミクロトームで厚み方向に切断した断面について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、500～50,000倍に拡大観察した横断面写真を撮る。この横断面写真において、計100個以上のボイド部分をマーキングし、その

ボイド部分をハイビジョン画像解析装置PIAS-IV（（株）ピアス製）を用いて画像処理を行う。ボイドの面積の和が、顕微鏡で観察した断面写真の面積に占める割合を計算し、％で表示する。

（３）ヤング率および破断伸度：

ASTM-D882に規定された次の方法に従って、インストロンタイプの引張試験機（オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置“テンシロンAMF/RTA-100”）を用いて測定した。幅10mmの試料フィルムを、試長間100mm、引張り速度200mm/分の条件で引っ張る。得られた張力-歪曲線の立上がりの接線の勾配からヤング率を求め、また、破断伸度を求める。測定は25℃、65％RHの雰囲気下で行う。

【0041】

（４）熱収縮率：

フィルム表面に、幅10mm、測定長約200mmとなるように2本のラインを引き、この2本のライン間の距離を正確に測定しこれをL0とする。このフィルムサンプルを100℃のオープン中に30分間、無荷重下で放置した後、再び2本のライン間の距離を測定しこれをL1とし、下式により熱収縮率を求める。

$$\text{熱収縮率}(\%) = \{(L0 - L1) / L0\} \times 100$$

【0042】

（５）面配向係数（f<sub>n</sub>）：

屈折率を、JIS K7105に指定された方法に従って、ナトリウムD線を光源として、（株）アタゴ製のアッペ屈折率計4型を用いて測定した。なお、23℃、65％RHにて測定した。その後、面配向係数（f<sub>n</sub>）を測定した各屈折率から次式より求めた。

$$\text{面配向係数}(f_n) = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$$

n<sub>MD</sub>：フィルム長手方向の屈折率

n<sub>TD</sub>：フィルム幅方向の屈折率

n<sub>ZD</sub>：フィルム厚み方向の屈折率

【0043】

（６）製膜安定性

24時間連続で製膜したときのフィルム破れの頻度により次のような評価基準により分類し製膜安定性を評価する。

フィルム破れの頻度が、0回/24時間のときを ◎、1～5回/24時間のときを ○、6～10回/24時間のときを △、11回以上/24時間のときを × とする。

【0044】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づいて説明する。

【0045】

実施例1

ポリエステル樹脂として通常の方法により得られたポリエチレン-2, 6-ナフタレート（以下PENと称す）を用い、遷移金属酸化物として平均1次粒径（R1）が30nmの酸化第二銅を用い、PEN99重量部に酸化第二銅1重量部を混合し、300℃に加熱されたベント式の二軸混練押出機に供給して、滞留時間30秒にて熔融押出しを行い、酸化第二銅粒子を1重量%含有するポリマーチップ（ポリマーA）を得た。

【0046】

このポリマーAを、熔融押出機を用いて300℃で押し出し、口金から表面温度25℃のキャストドラム上に静電荷を印加させながら密着させて冷却固化し、未延伸フィルムを作成した。

【0047】

この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に延伸温度135℃で4.0倍延伸し、その後テンター予熱ゾーンにて緊張下で170℃の熱処理を0.5秒間行った。続いてテンターを用いて幅方向に温度140℃で4.0倍延伸し、さらに、このフィルムをロール式延伸機で長手方向に延伸温度170℃で1.55倍に再延伸し、さらにテンターを用いて幅方向に延伸温度210℃で1.2倍再延伸した。さらに、定長下で雰囲気温度230℃にて2秒間熱処理し、冷却ゾーンにてリラックス率5%にて150℃で1秒間、100℃で3秒間徐冷し、厚み6μmの二軸配向ポリエステルフィルムを製造した。

## 【 0 0 4 8 】

P E N は機械強度が優れ、また酸化第二銅粒子との親和性がとても良く、得られたフィルムの機械特性、寸法安定性はとても優れていた。

## 【 0 0 4 9 】

## 実施例 2

酸化第二銅粒子の含有量を 5 重量% と変更した以外は実施例 1 と同様にしてフィルムを製造した。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは機械特性、寸法安定性に優れた特性を有していた。

## 【 0 0 5 0 】

## 実施例 3

長手方向に延伸した後、テンター予熱ゾーンにて熱処理を行わなかった以外は実施例 1 と同様にしてフィルムを製造した。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは機械特性、寸法安定性に優れた特性を有していた。

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 4

平均一次粒径が 4 0 n m の黄酸化鉄を使用した以外は実施例 1 と同様にしてフィルムを製造した。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは機械特性に優れた特性を有していた。

## 【 0 0 5 2 】

## 実施例 5

酸化第二銅粒子の含有量を 5 . 5 重量% とした以外は実施例 1 と同様にしてフィルムを製造した。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは機械特性に優れた特性を有していた。

## 【 0 0 5 3 】

## 実施例 6

酸化第二銅粒子の含有量を 0 . 0 0 5 重量% とした以外は実施例 1 と同様にしてフィルムを製造した。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは機械特性に優れた特性を有していた。

## 【 0 0 5 4 】



【表 1】

表 1

				実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
				1	2	3	4	5	6	
				単位						
組成子	ポリエステル樹脂				PEN	PEN	PEN	PEN	PEN	PEN
	粒	主たる成分			酸化第 二銅	酸化第 二銅	酸化第 二銅	黄酸化 鉄	酸化第 二銅	酸化第 二銅
		平均一次粒径	R 1	nm	30	30	30	40	30	30
		平均二次粒径	R 2	nm	70	80	70	80	110	70
		含有率		重量%	1	5	1	1	5.5	0.005
製膜	全延伸倍率		MD	倍	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
			TD	倍	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	熱処理				有	有	無	有	有	有
フィルム の 物 性	ポイドの面積比率			%	1	1	5	1	2	1
	面配向係数 $f_n$				0.275	0.260	0.250	0.270	0.265	0.260
	ヤング率	MD	GPa	9.5	9.5	9.0	9.5	9.5	9.0	
		TD	GPa	7.5	8.0	8.0	7.0	8.0	7.0	
	破断伸度	MD	%	60	40	20	50	40	60	
		TD	%	180	120	30	80	60	170	
	熱収縮率	MD	%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
		TD	%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
製膜安定性					◎	○	△	◎	△	◎

注) MD: フィルム長手方向、 TD: フィルム幅方向

粒子の平均粒径 R: フィルム中の粒子の平均粒径

【0055】

## 比較例 1

酸化第二銅粒子を含有させなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、厚み 6  $\mu\text{m}$  の二軸配向ポリエステルフィルムを製造した。この二軸配向ポリエステルフィルムは、表 2 に示した通り、機械特性および寸法安定性が実施例 1 と比較して劣っていた。

## 比較例 2

平均一次粒径が 200 nm の酸化第二銅を使用した以外は実施例 1 と同様にしてフィルムを製造した。この二軸配向ポリエステルフィルムは、表 2 に示した通

り、機械特性および寸法安定性が実施例1と比較して劣っていた。

【0056】

比較例3

粒子として平均一次粒径が50nmのアルミナ粒子を使用し、実施例1と同様にして二軸配向ポリエステルフィルムを製造した。得られた二軸配向ポリエステルフィルムは、フィルム中でアルミナ粒子が凝集体となって存在し、実施例1と比較して製膜安定性に欠け、ヤング率が低く、さらにボイド面積比率が大きく、破断伸度が小さかった。

【0057】

比較例4

ポリエステル樹脂として通常の方法により得られた固有粘度0.62のポリエチレンテレフタレートを用い、溶融押出温度を280℃に変更したこと以外は実施例1と同様にして未延伸フィルムを作成した。

【0058】

この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に延伸温度95℃で3.4倍延伸し、その後テンター予熱ゾーンにて緊張下で150℃の熱処理を0.5秒間行った。続いてテンターを用いて幅方向に温度95℃で3.8倍延伸し、さらに、このフィルムをロール式延伸機で長手方向に延伸温度135℃で1.7倍に再延伸し、さらにテンターを用いて幅方向に延伸温度190℃で1.3倍再延伸した。さらに、定長下で雰囲気温度210℃にて2秒間熱処理し、冷却ゾーンにてリラックス率5%にて150℃で1秒間、100℃で3秒間徐冷し、厚み6μmの二軸配向ポリエステルフィルムを製造した。

【0059】

この二軸配向ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、実施例1の場合よりも機械特性や寸法安定性が低いものであった。

【0060】

【表 2】

表 2

				比較例	比較例	比較例	比較例	
				1	2	3	4	
				単位				
組成粒子	ポリエステル樹脂				PEN	PEN	PEN	PET
	粒	主たる成分			—	酸化第二銅	アルミナ	酸化第二銅
		平均一次粒径 R1	nm	—	200	50	30	
		平均二次粒径 R2	nm	—	1000	500	70	
		含有率		重量%	—	1	1	1
製膜	全延伸倍率		MD	倍	6.2	6.2	6.2	5.6
			TD	倍	4.8	4.8	4.8	4.6
	熱処理				有	有	有	有
フィルム性の物性	ボイドの面積比率			%	—	4	10	1
	面配向係数 $f_n$				0.260	0.260	0.250	0.178
	ヤング率	MD	GPa	8.5	8.0	7.0	8.0	
		TD	GPa	6.5	5.0	4.5	7.0	
	破断伸度	MD	%	20	10	5	45	
		TD	%	100	20	5	120	
	熱収縮率	MD	%	0.2	0.2	0.2	1.0	
		TD	%	0.0	0.0	0.0	0.0	
製膜安定性					◎	×	×	◎

注) MD: フィルム長手方向、TD: フィルム幅方向

粒子の平均粒径 R: フィルム中の粒子の平均粒径

【0061】

## 【発明の効果】

本発明によれば、機械特性、走行性、及び熱寸法安定性が共に優れた二軸配向ポリエステルフィルムとすることができる。従って、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、磁気記録媒体用、コンデンサ用、インクリボン用などの各種工業材料用フィルムとして広く活用が可能である。

【書類名】 要約書

【課題】 機械強度、走行性、熱寸法安定性に優れたフィルムを提供する。特に、データバックアップ用高密度磁気記録テープの薄膜化に伴う要求特性を満足させ得るフィルムを提供する。

【解決手段】 エチレンナフタレートを主たる成分とするポリエステルに遷移金属酸化物粒子が配合されてなる二軸配向ポリエステルフィルムであって、フィルム中における遷移金属酸化物粒子の平均一次粒径が3～120nmであり、かつ、フィルムの面配向係数が0.210以上、0.275未満であることを特徴とするものである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社
2. 変更年月日 2002年10月25日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社